

JP-A-2000-290340
published on October 17, 2000

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290340

(P2000-290340A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) IntCl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 18/42
18/63

C 0 8 G 18/42
18/63

Z 4 J 0 3 4
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-100157

(22) 出願日

平成11年4月7日 (1999. 4. 7)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 宮本 憲一

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 早川 聡

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大橋 英人

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い抗菌・防かび性が継続的に維持され、また変色、シミ等の発生がない抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子ポリオールを構成成分とすることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子ポリオールを構成成分とすることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 高分子ポリオールがジカルボン酸成分及びグリコール成分を主要構成成分とし、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 更に親水性物質を含有することを特徴とする請求項1、2記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 高分子ポリオールとして、水酸基を2個以上と他の親水性基を有するビニル系高分子ポリオールを有することを特徴とする請求項3記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項5】 鎖延長剤として、水酸基を2個以上と他の親水性基を1個以上有する化合物を用いることを特徴とする請求項3記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項6】 親水性物質が側鎖に親水性基を有するビニル系重合体であり、その構成モノマーを上記高分子物質にグラフト重合してなるものであることを特徴とする請求項3記載のポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌活性部位としてのホスホニウム塩基を分子鎖に有するポリエステルポリオールを構成成分とする抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂に関し、更に詳しくは抗菌・防かび性フィルム、抗菌・防かび性シート、抗菌・防かび性繊維、抗菌・防かび性プラスチック成型品、抗菌・防かび性塗料等に用いるのに好適な抗菌性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在使用されている抗菌剤としては、キチン、キトサン、わさび抽出物、カラシ抽出物、ヒノキチオール、茶抽出抗菌剤等の天然品、光酸化触媒酸化チタン粒子、酸化亜鉛超微粒子、銀含有ゼオライト、銀含有リン酸ジルコニウム等の無機系化合物品及び有機アンモニウム塩系、有機ホスホニウム塩系化合物等の有機系合成品が挙げられる。

【0003】これらのうちでも、天然品及び無機品は、安全性の面で最近注目を集めている。他方、有機系合成品は、抗菌能が天然品、無機品より優れるのが一般的だが、抗菌剤が揮発、分離しやすく、その毒性のためにかえって敬遠されがちである。これは有機系合成品の抗菌材が水や有機溶媒等に溶解しやすいためである。

【0004】このため、最近ではポリマー素材に有機系の抗菌剤をイオン結合又は共有結合で結合した不溶性で毒性を示さない固定化抗菌剤が、特開昭54-86584号公報、特開平04-266912号公報、WO92/14365号公報、特開平05-310820号公報

に記載されている。これら固定化抗菌剤は、カルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基とイオン結合している4級アンモニウム塩基を高分子物質に固定化してなる抗菌剤、ホスホニウム塩系ビニル共重合体からなる抗菌剤、ビニルベンジルホスホニウム塩系ビニル共重合体からなる抗菌剤、酸性基とイオン結合したホスホニウム塩基を高分子物質に固定化してなる抗菌剤である。

【0005】しかしながら、これら固定化抗菌剤をポリウレタン樹脂に展開した例はない。また、抗菌性ウレタン樹脂は従来より知られている。抗菌剤成分として銀イオン等の金属イオンをゼオライト等の無機系多孔質に担持させたものが、例えば、特開平10-138387、特開平10-140048、特開平09-125002に記載されている。しかしながら、これらの抗菌剤を用いた場合、抗菌剤成分の溶出により抗菌性能が経時的に低下し、更には光照射により変色するという問題があった。また、抗菌剤が有機系低分子又は天然系低分子である場合（例えば、特開平07-126408）には、抗菌剤成分の溶出、揮発あるいは分離により、抗菌性能が経時的に低下するという問題があった。抗菌剤に天然系高分子であるキトサンを使用した場合（例えば、特開平07-26047）には、樹脂の耐熱性を悪化させ、成形時に熱分解しやすくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、固定化抗菌剤を分子鎖に有するポリエステルポリオールを構成成分とする抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂組成物を提供することを目的とするものである。また、本発明は上記従来技術の欠点を解決することにより、高い抗菌・防かび性が継続的に維持され、また変色、シミ等の発生がない抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記本発明の課題は、以下の手段により達成される。

1. ホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子ポリオールを構成成分とすることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物。

2. 高分子ポリオールがジカルボン酸成分及びグリコール成分を主要構成成分とし、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩基を有するポリエステルポリオールであることを特徴とする1記載のポリウレタン樹脂組成物。

3. 更に親水性物質を含有することを特徴とする1、2記載のポリウレタン樹脂組成物。

4. 高分子ポリオールとして、水酸基を2個以上と他の親水性基を有するビニル系高分子ポリオールを用いることを特徴とする3記載のポリウレタン樹脂組成物。

5. 鎖延長剤として、水酸基を2個以上と他の親水性基を1個以上有する化合物を用いることを特徴とする3記

載のポリウレタン樹脂組成物。

6. 親水性物質が側鎖に親水性基を有するビニル系重合体であり、その構成モノマーを上記高分子物質にグラフト重合してなるものであることを特徴とする3記載のポリウレタン樹脂組成物。

【0008】

【本発明の実施の形態】本発明の抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂は、基本的には、前記ホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子ポリオールを構成成分とすることにより得られるものである。以下に詳細に記述する。

【0009】（有機抗菌・防かび剤成分）本発明における有機抗菌・防かび剤とは、抗菌・防かび活性を有するホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子物質である。通常、かかる高分子物質は、抗菌・防かび性能を有する低分子有機化合物のホスホニウム塩を分子鎖に有する高分子有機化合物の総称である。

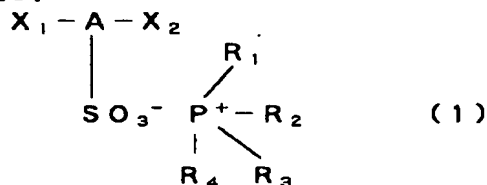
【0010】抗菌・防かび性能を有する低分子の有機化合物のホスホニウム塩としては、従来から抗菌剤として高い抗菌活性と広い抗菌スペクトルの点から使用されているものが使用でき、例えば、トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウムクロリド、トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウムクロリド、トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウムクロリド等の第4級ホスホニウム塩、スルホイソフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩又はそのジエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】（a）高分子ポリオール

本発明において、ホスホニウム塩基を分子鎖に有する高分子ポリオールは、酸性基及び酸性基とイオン結合しているホスホニウム塩基を有する高分子ポリオールが好ましく、特に好ましくは、ジカルボン酸成分及びグリコール成分を主成分とし、下記一般式（1）で表わされるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩を、全酸成分に対し1～50モル%共重合したポリエステルポリオールである。該ポリエステルポリオールの数平均分子量は、500～5000が好ましく、特に好ましくは1000～4000である。

【0012】

【化1】



【0013】式中、Aは芳香族基、X₁、X₂はエステル形成性官能基、R₁、R₂、R₃、R₄はアルキル基であり、そのうちの少なくとも1個は炭素数10～20のアルキル基を示す。好ましくは、式中、X₁及びX₂はカルボキシル基、C1～C4アルコキシカルボニル基、ヒド

ロキシル基、C1～C4アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子等であり、R₁～R₄は炭素数1～20のアルキル基であり、そのうちの少なくとも1つが炭素数10～20のアルキル基である。特に好ましくは、式中、X₁及びX₂はカルボキシル基、メトキシカルボニル基であり、R₁～R₄は炭素数1～20のアルキル基であり、そのうちの少なくとも1つが炭素数12～16のアルキル基である。

【0014】また、必要に応じ、高分子ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、前記とは別のポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ビニル系高分子ポリオールなどを併用してもよい。これらの数平均分子量は500～5000が好ましく、特に好ましくは1000～4000である。

【0015】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、アルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等）及び／又は複素環式エーテル（テトラヒドロフラン等）を重合又は共重合して得られるもの、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコール（ブロック又はランダム）、ポリエチレン／テトラメチレングリコール（ブロック又はランダム）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0016】ポリエステルポリオールとしては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸等）及び／又は芳香族ジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸等）と低分子グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等）とを縮重合させたもの、具体的にはポリエチレンアジベートジオール、ポリブチレンアジベートジオール、ポリヘキサメチレンアジベートジオール、ポリネオペンチルアジベートジオール、ポリエチレン／ブチレンアジベートジオール、ポリネオペンチル／ヘキシルアジベートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジベートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール等が挙げられる。

【0017】ポリラクトンポリオールとしては、例えば、ポリカプロラクトンジオール又はトリオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール等が挙げられる。ポリカーボネートジオールとしては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールが挙げられる。ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール又はその水素化物等が挙げられる。ビニル系高分子ポリオールとしては、例えば、ビニルアルコールのホモポリマー又は共重合体、2-ヒドロキシエチルアクリル酸のホモポリマー

又は共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸のホモポリマー又は共重合体等が挙げられる。

【0018】以下、前記一般式(1)で表わされるモノマー単位を構成モノマーとして含有するポリエステルポリオールについて詳述する。

【0019】①ジカルボン酸成分

使用するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0020】また、必要に応じて、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカルボン酸等を併用してもよい。脂環族ジカルボン酸としては1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸、ダイマー酸及びその誘導体等が挙げられる。複素環式ジカルボン酸としては、ピリジンカルボン酸及びその誘導体が挙げられる。またp-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。

【0021】このうち、塗膜にした場合の耐久性の点より、芳香族ジカルボン酸(例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等)を、得られるポリエステルの全酸成分に対して、70モル%以上含ませることが好ましい。その他のジカルボン酸としては、1,4-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸が特に好ましい。また、必要に応じて、主鎖である上記高分子物質に、後述するように、親水性モノマーをグラフト重合するために、あらかじめ主鎖の高分子物質に重合性不飽和二重結合を導入しこれにビニル系モノマーを反応させるべく、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸等を使用することもできる。

【0022】②グリコール成分(ジオール成分)

グリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオールなどのアルキレングリコール、1,2-シクロヘキサレンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールAまたはFのアルキレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ヒドロキシビバリン酸、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレング

リコール等が挙げられる。この他少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合を含有する化合物を含んでいてもよい。

【0023】このうち、塗膜にした場合の耐久性の点より、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサレンジメタノールが好ましい。また、必要に応じて、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ポリオールを併用してもよい。

【0024】③スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩

前記一般式(1)で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩としては、例えば、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-*n*-ブチルデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩等が挙げられる。抗菌活性の点からは、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウム塩が特に好ましい。

【0025】上記芳香族ジカルボン酸ホスホニウム塩は、スルホ芳香族ジカルボン酸またはそのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等にトリ-*n*-ブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルドデシルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩をイオン交換反応させることにより得られる。このときの反応溶媒は特に限定しないが、水が最も好ましい。

【0026】前記一般式(1)のホスホニウム塩含有モ

10

20

30

40

50

ノマーの量は、得られるポリエステルポリオールを全酸成分に対して、1～50モル%とすることが好ましく、特に好ましくは3～20モル%とすることである。一般式(1)のホスホニウム塩含有モノマーを全酸成分に対し、1モル%未満しか共重合させない場合には、抗菌・防かび性が得られにくい。また、50モル%を超える量を共重合させる場合には、ポリエステル重合時にゲル化し、重合ができなくなる。

【0027】該ポリエステルの製造法は特に限定しないが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法などが挙げられ、公知の製造法を適用することができる。

【0028】(b)有機ポリイソシアネート

本発明において、有機ポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びそれらの誘導体(ビューレット及び/又はイソシアヌレート変性物等)のいずれを使用してもよく、また併用してもよい。

【0029】具体的には、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート；炭素数2～12の脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート；炭素数4～18の脂環式ジイソシアネート、例えば、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン；芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、例えば、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物(カルボジイミド、ウレチジオン、ウレトイミン、ビューレット及び/又はイソシアヌレート変性物)等が挙げられる。これらのうち、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート及びナフタレンジイソシアネートが好ましい。

【0030】(c)鎖延長剤

必要により使用される鎖延長剤としては、低分子ポリオール及びポリアミンが挙げられる。低分子ポリオールとしては、例えば上記ポリエステルポリオールの原料として挙げたグリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(数平均分子量500未満)が挙げられる。ポリアミンとしては、脂肪族ポリアミン(エチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラメ

チレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン等)、脂環族ポリアミン(4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等)、芳香族ポリアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、ベンジジン、フェニレンジアミン等)等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。

【0031】また、水酸基を2個以上とカルボキシル基1個以上とを有する化合物を鎖延長剤として使用してもよい。後述するように親水性物質は抗菌・防かび能を著しく向上させる効果がある。水酸基を2個以上とカルボキシル基1個以上とを有する化合物としては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等のジメチロールアルカン酸が挙げられ、好ましいものはジメチロールプロピオン酸である。鎖延長剤の量は、上記高分子ポリオールに対して30.0重量%以下が好ましく、特に好ましくは0.5～20.0重量%である。

【0032】(d)重合停止剤

更に、必要により用いられる重合停止剤としては、低分子モノアルコール(メタノール、ブタノール、シクロヘキサノール等)、アルキルモノアミン(モノー及びジエチルアミン、モノー及びジブチルアミン等)、アルカノールアミン(モノー及びジエタノールアミン等)等が挙げられる。

【0033】(e)抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂

本発明の抗菌・防かび性ポリウレタン樹脂は、有機溶剤の存在下又は非存在下で、前記高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、必要により鎖延長剤及び/又は重合停止剤をワンショット法又は多段法により反応させて形成されたものである。ポリウレタン形成反応は通常20～150℃で行われる。但し、アミンを反応させる場合は通常80℃以下、好ましくは0～60℃で行われる。反応を促進させるため、通常のウレタン化反応に用いられるアミン系あるいは錫系の触媒、例えば、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫オキシド、ビス(トリ-n-ブチル錫オキシド)等を使用してもよい。また、溶媒を使用する場合は通常のウレタン化反応に用いられる任意の溶媒を使用することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これら溶媒は2種以上を併用してもよい。

【0034】(f)親水性物質

本発明の好ましい実施形態として、前記のように、本発明の抗菌・防かび性ウレタン樹脂組成物に親水性化合物を混合又は化学的に結合する。この好ましい実施形態によれば、該親水性物質の存在により、該親水性物質を使用しない場合に比べて、更に著しく抗菌・防かび性が向上する。

【0035】本発明における親水性物質とは、水と親和性に優れた物質であり、例えばヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩あるいはエーテル結合などの親水基を1分子内に2個以上含む有機化合物または高分子化合物である。

【0036】その具体例としては、ポリビニルアルコール、澱粉又は水溶性変性澱粉、水溶性変性セルロース、アクリル酸のホモポリマーまたは共重合体、メタクリル酸のホモポリマーまたは共重合体、無水マレイン酸のホモポリマーまたは共重合体（例えば、無水マレイン酸・スチレン共重合体）、ポリビニルスルホン酸またはその共重合体またはそれらのアルカリ金属塩、ポリエチレングリコール（別名 ポリエチレンオキサイド）ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等のポリオールまたはその重合体等が例示できる。上記水溶性変性セルロースとしては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシセルロースナトリウム、セルロースナイトレートカルボキシルメチルエーテル等が挙げられる。

【0037】また、上記共重合体を構成するモノマーとしては、スチレン、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルなどを挙げることができ、これらモノマーの共重合体中での含量は共重合体に対して10～50重量%程度の量であることが推奨される。

【0038】本発明では、これら親水性物質の少なくとも1種を、前記有機系抗菌剤を結合した高分子物質に混合又は共重合させて使用するのが好ましい。また、親水性物質が高分子物質に混合した場合と共重合した場合で、両者に抗菌・防かび性の効果において大差はない。該親水性物質の分子量は特に限定しないが、数平均分子量で200以上30000以下が好ましく、さらには1000以上25000以下が好ましい。

【0039】該親水性物質を使用する場合、その含有量は有機系抗菌剤を結合した高分子物質に対して5～60重量%が好ましく、さらに好ましくは10～50重量%であり、特に好ましくは15～35重量%である。抗菌・防かび活性の効果は、有機系抗菌剤を結合した高分子物質に対して、親水性物質を5重量%を越えると発現される。一方、60重量%を越えると、抗菌・防かび性を有するポリウレタン樹脂組成物の機械的特性、耐熱性及び耐候性が低下する傾向がある。

【0040】親水性物質を、有機系抗菌剤を結合した高分子物質に混合する場合、混合方法は特に限定はなく、製造方法、化学的性質、物理的性質により任意の方法を採用することができる。例えば、両者を押し出し機など

を用いて溶融混合する方法、あるいは有機系抗菌剤を結合した高分子物質と親水性物質を適当な溶媒中、例えば水、水/アルコール混合溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの有機溶媒に混合溶解または分散した後、該溶媒を留去する方法がある。

【0041】親水性物質を、有機系抗菌剤を結合した高分子ポリオールに共重合する方法としては、例えば、ホスホニウム塩基を含む高分子物質の分子鎖に、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩などの親水基を含むモノマーを共重合する方法が挙げられる。共重合することにより、相溶性が改善され、塗膜にした場合の外観、貯蔵安定性、物性などが改善される。

【0042】これらの親水基を共重合する方法としては、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5（4-スルホフェノキシ）イソフタル酸などの金属塩または2-スルホ-1, 4-ブタンジオール、2, 5-ジメチル-3-スルホ-2, 5-ヘキサンジオール等の金属塩などのスルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸またはグリコールを抗菌剤成分を共重合したポリエステル樹脂に共重合する方法、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルキレングリコールを抗菌剤成分を共重合したポリエステルポリオールに共重合する方法などが挙げられる。

【0043】別の態様として、高分子ポリオールの一部として、親水性基を有するビニル系高分子ポリオールを配合し、イソシアネート化合物とウレタン化反応をさせてもよい。また、別の態様として、親水性基を有するビニル系モノマーを、有機系抗菌剤を結合したポリエステル樹脂等の高分子物質にグラフトする方法も使用できる。

【0044】親水性基を有するビニル系モノマーとしては、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、アミド基などを有するもの、あるいは親水性基に変化させることのできる官能基として酸無水物基、グリシジル基、クロル基などを有するものが挙げられる。その中でカルボキシル基を有するものが最も好ましい。

【0045】親水性基を有するビニル系モノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー、アクリルアミ

ド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N、N'-ジメチロールアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ含有ビニルモノマー等が挙げられる。

【0046】その他の親水性基を有するビニルモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルーエーテル等のエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩等のスルホン酸基またはその塩を含有するビニルモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩等のカルボキシル基またはその塩を含有するビニルモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するビニルモノマーが挙げられる。

【0047】これら親水性基を有するビニルモノマーは、必要に応じて、他のモノマーと併用することができる。他のモノマーとしては、例えばビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルーエーテル、ビニルエチルーエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられ、これらの中から1種類又は2種類を用いて共重合することができる。

【0048】親水性基を有するビニルモノマーとそれ以外のビニルモノマーとの比率は、モル比で30/70~100/0の範囲が好ましい。親水性基を含有するビニルモノマー（及び必要に応じて他のビニルモノマー）を高分子物質にグラフトさせる方法としては、公知のグラフト重合法を用いることができる。その代表例として以下の方法が挙げられる。

【0049】例えば、光、熱、放射線等によって主鎖の高分子物質にラジカルを発生させてからモノマーをグラフト重合させるラジカル重合法、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 等の触媒を用いてカチオンを発生させるカチオン重合法、あるいは金属Na、金属Li等を用いてアニオンを発生させるアニオン重合法等がある。

【0050】また、あらかじめ主鎖の高分子物質に重合性不飽和二重結合を導入しこれにビニル系モノマーを反応させる方法があげられる。この方法で用いられる重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水マレイン酸等をあげることができる。このうち最も好ましいものはフマル酸、マレイン酸、及び2,5-ノルボルネンジカルボン酸である。

【0051】本発明の主鎖となる高分子物質(P)とグ*

(試験菌株)

Aspergillus niger ATCC 6275

Penicillium citrinum ATCC 9849

*ラフトされる親水性ビニル系モノマー(VM)の好ましい重量比は、 $P/VM=95/5\sim40/60$ の範囲であり、さらに好ましくは93/7~55/45、最も好ましくは90/10~60/40の範囲である。主鎖の高分子物質の重量比が40%未満であると、グラフト重合性ビニル系モノマーが完全に反応しないまま残るため、従来の高分子の持つ耐熱性、加工性、耐水性等の特性が損なわれる。また主鎖の高分子物質の重量比が95%を超えると、抗菌性の向上効果が不充分となる。

【0052】別の態様として、水酸基を2個以上と更に親水性基を1個以上、好ましくはカルボキシル基を1個以上とを有する化合物を鎖延長剤として使用してもよい。水酸基を2個以上とカルボキシル基1個以上とを有する化合物としては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等のジメチロールアルカン酸が挙げられ、好ましいものはジメチロールプロピオン酸である。

【0053】(g)硬化剤

また、本発明においては、必要に応じて、本発明の抗菌・防かび性ウレタン樹脂又は親水性物質の少なくとも1種と反応し得る硬化剤を配合してもよい。

【0054】

【実施例】次に製造例、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、以下の製造例、実施例及び比較例に限定されるものではない。

【0055】1. 抗菌性テスト

1/50ブローで希釈したE. Coli (大腸菌)の菌液(濃度: 10^4 個/ml)の0.1mlを予め高圧蒸気殺菌した5cm×5cmの大きさの試験片上に滴下し、その試験片を高圧蒸気滅菌したサランラップフィルムを密着させた。その試験片を滅菌シャーレに移し、37℃で24時間培養した。それからフィルム上の菌をSCDLP培地10mlで洗い出し、10倍希釈し、普通寒天平板にまいた後24時間後に菌数を計測した。抗菌率は、初期菌数(個)をAとし、24時間後の菌数(個)をBとすると、下記式(2)で求められる。

抗菌率(%) = $(A-B)/A \times 100 \dots (2)$
本発明の抗菌性とは、抗菌率が50%以上を達成することであり、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、最も好ましくは99%以上である。

【0056】2. 防かび性試験

JIS Z 29116. 2.2に準じた方法で、無機塩寒天培地平板上に5cm×5cmの大きさの試験片を貼付し、下記のかび5菌株の孢子懸濁液にシュクロース5%添加した混合液0.2mlを噴霧して27±1℃で28日間培養後かびの生育状態を評価した。

Chaetomium globosum ATCC 6205
Rhizopus stolonifer ATCC 10404
Aureobasidium pullulans IFO 6353

(かび抵抗性表示: 防かび性)

- (1) かびの生育は試料面積の1/3以上
- (2) かびの生育は試料面積の1/3以内
- (3) かびの生育を認めない

【0057】3. 耐候性試験

サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機により、サンプルに100時間照射した。試験後に前記の抗菌性及び防かび性の評価を行った。

【0058】実施例1 (ポリエステルポリオール製造例)

攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート485部、ジメチルイソフタレート388部、5-スルホイソフタル酸ジメチルトリー-n-ブチルデシルホスホニウム塩(以下「C12ホスホニウム塩」という)161部、エチレングリコール443.3部、ネオペンチルグリコール400.4部、およびテトラ-n-ブチルチタネート0.52部を仕込み、160~220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。ついでフマル酸29部を加え、200~220℃まで1時間かけて昇温し、反応系を徐々に減圧した後、0.2mmHgの減圧下で50分反応させ、表1に示す特性を有するポリエステルポリオール(A-1)を得た。ポリエステルポリオールの組成は以下に示すとおりである。

ジカルボン酸成分

テレフタル酸	50モル%
イソフタル酸	40モル%
C12ホスホニウム塩	5モル%
フマル酸	5モル%

ジオール成分

エチレングリコール	65モル%
ネオペンチルグリコール	35モル%

*

同様の方法により、表1に示した種々のポリエステルポリオール(A-2、A-3)を製造した。

【0059】実施例2 (ポリウレタンの製造例1)

内容量2Lのガラス製耐圧フラスコにポリエステルポリオール(A-1)250部、メチルエチルケトン360部を仕込んだ。系内を窒素ガスで置換し、50℃に加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート40部を加えて、50℃で30分間反応させ、NCO含量1.8%のウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。次いで、該溶液を30℃に冷却した後、1,4-ブタンジオール10部を加えて、4時間伸長反応を行い、ポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-1)を得た。同様の方法により表2に示した種々のポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-2、B-3)を得た。これらの溶液を二軸延伸ポリエステルフィルムに塗布し、120℃で3分間乾燥処理し、抗菌性フィルムを作成した。この抗菌性フィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0060】実施例3 (ポリウレタンの製造例2)

ポリウレタンの製造例1において、高分子ポリオールとして、ポリエステルポリオール(A-1)を200部、アクリル酸、アクリル酸エチル及び2-ヒドロキシエチルアクリル酸のビニル系共重合ポリオール(C-1)を50部とすることを除いて、製造例1と同様な方法でポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-4)及び抗菌性フィルムを得た。ビニル系共重合ポリオールの組成は以下に示す通りである。

アクリル酸	66.0重量%
アクリル酸エチル	33.0重量%
2-ヒドロキシエチルアクリル酸	1.0重量%

この抗菌性フィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0061】実施例4 (ポリウレタンの製造例3)

ポリウレタンの製造例1において、1,4-ブタンジオールの代わりに α 、 α -ジメチルプロピオン酸を用いたことを除いて、製造例1と同様な方法でポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-5)及び抗菌性フィルムを得た。この抗菌性フィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0062】実施例5 (ポリウレタンの親水化)
攪拌機、温度計、環流装置と定量滴下装置を備えた反応器にポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-1)660部、イソプロピルアルコール120部を入れ、加熱・攪拌し環流状態で樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、アクリル酸65部とアクリル酸エチル35部、オクチルメルカプタン1.5部の混合物、アゾビスイソブチロニトリル6部を、メチルエチルケトン90部、イソプロピルアルコール30部の混合液に溶解した

溶液とを1.5時間かけてポリウレタン溶液中にそれぞれ滴下し、更に3時間反応させ、グラフト重合体溶液(D-1)を得た。同様の方法により、ポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(B-2、3)のグラフト重合体溶液(D-2、3)を得た。さらに、実施例2と同様の方法により抗菌性フィルムを作成した。この抗菌性フィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0063】比較例1

ポリウレタンの製造例1において、ポリエステルポリオール(A-1)の代わりにポリエチレンアジベート(平均分子量4000)を用いたことを除いて、製造例1と同様な方法でポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(E-1)を得た。さらに、実施例2と同様の方法によりコートフィルムを作成した。このコートフィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0064】比較例2

ポリウレタンの製造例1において、ポリエステルポリオール(A-1)の代わりにポリプロピレングリコール(平均分子量4000)を用いたことを除いて、製造例1と同様な方法でポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(E-2)を得た。さらに、実施例2と同様の方法によりコートフィルムを作成した。このコートフィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0065】比較例3

* 比較例1で得られたポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(E-1)に、ポリウレタン固形分に対し1重量%の抗菌性ゼオライト(品川燃料(株)製「ゼオミック」)を混合し、抗菌性ポリウレタンのメチルエチルケトン溶液(E-3)を得た。さらに、実施例2と同様の方法により抗菌性フィルムを作成した。この抗菌性フィルムの抗菌性、防かび性及び耐候性試験の評価結果を表3に示す。

【0066】

【表1】

	固有粘度	数平均分子量
A-1	0.21	4000
A-2	0.13	2000
A-3	0.08	1000

【0067】

【表2】

	ポリエステルポリオール	粘度(cps)
B-1	A-1	1500
B-2	A-2	1200
B-3	A-3	1500
B-4	A-1、C-1	1500
B-5	A-1	1000

【0068】

【表3】

		抗菌性(%)		防かび性	
			耐候性試験有		耐候性試験有
実施例	B-1	75	75	2	2
	B-2	70	70	2	2
	B-3	60	60	2	2
	B-4	100	100	2	2
	B-5	100	100	2	2
	D-1	100	100	2	2
	D-2	100	100	2	2
	D-3	100	100	2	2
比較例1	E-1	-800	-1000	1	1
比較例2	E-2	-500	-500	1	1
比較例3	E-3	100	20	1	1

【0069】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂組成物は優れた抗菌・防かび性を有し、高い抗菌・防かび性が継続的に維持され、また変色、シミなどが発生しないため、抗

菌・防かび性フィルム、抗菌・防かび性シート、抗菌・防かび性繊維、抗菌・防かび性プラスチック成型品、抗菌・防かび性塗料などの抗菌性材料として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 小長谷 重次

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J034 DC02 DD05 DF01 DP04 DQ13